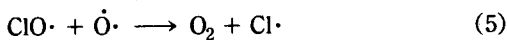
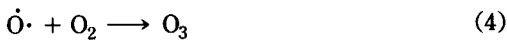
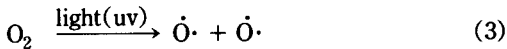
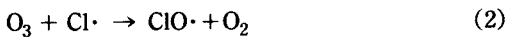
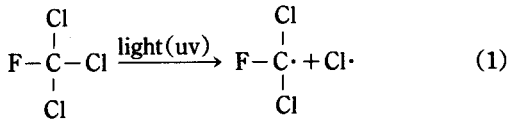


폴리우레탄 폼과 CFC-11

이 대 수

서 론

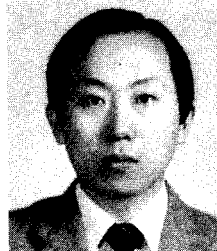
오늘날 염화불화탄소(chlorinated fluoro carbon : CFC) 화합물들은 냉매, 용제, 에어로졸 분무제, 폴리우레탄 폼 발포제 등의 용도로 다양하게 쓰이고 있다. 그러나 이들 CFC 화합물들은 지구의 성층권까지 올라가며, 외계로부터의 자외선을 차단시켜주는 오존층을 파괴하여 지구상의 생태계에 위협을 주는 것으로 지적되고 있다. CFC 화합물들의 오존층 파괴 위험성을 주장한 Molina와 Roland 등에 의하면, CFC는 화학적으로 안정하여 지구의 성층권까지 올라가며, 이곳에서 자외선에 의하여 자유 라디칼을 생성하고 trichloro fluoro carbon(CFC-11)의 경우 다음과 같이 오존과 반응을 하여 오존층을 파괴하는 것으로 알려져 있다.¹



따라서 UN은 1987년 Montreal 협정을 통하여 19

99년까지 CFC 생산량 및 사용량을 50% 줄이도록 하였으며 당시 24 개국이 조인한 이후 최근에는 우리나라도 참여하기에 이르렀다.

CFC 화합물들 가운데 CFC-11은 폴리우레탄 폼의 제조시 발포제로 유용하게 사용되고 있다. 폴리우레탄 폼 제조시 비점이 낮은 CFC-11은 반응열에 의하여 기화됨으로써 발포를 돕는 것은 물론 성형성과 폼의 물성을 용이하게 조절하는 데도 기여한다. 따라서 CFC-11의 사용이 규제됨에 따른 대책은 폴리우레탄 폼의 제조 기술 측면에서 많은 관심을 모으고 있으며, 폴리우레탄 폼 관련 산업에도 과급 효과가 크다고 해도 과언이 아니다. 본고에서는 폴리우레탄 폼의 제조에 있어 CFC-11의 사용 제한에 따른 대책을 연질 폴리우레탄 폼의 경우와 경질 폴리우레탄 폼의 경우로 나누어 살펴보았다.



이 대 수

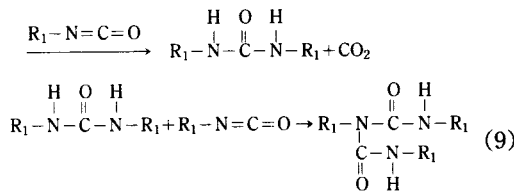
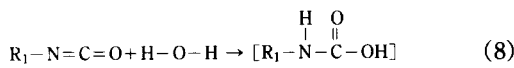
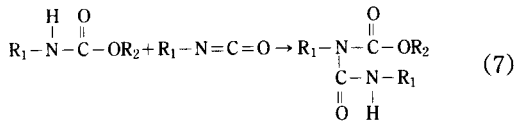
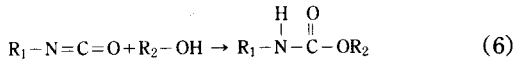
1977 서울대 화학교육과 졸업
 1986 미국 폴리테크닉 공과대학
 고분자공학 (공학박사)
 1986~ 한남화학 기술연구소
 1989 선임연구원, 책임연구원
 1989~ 전북대학교 공업화학과
 현재 전임강사

Polyurethane Foam and CFC-11

전북대학교 공업화학과(Dai Soo Lee, Department of Chemical Technology, Chonbuk National University, Chonju, 560-756, Korea)

연질 폴리우레탄 폼과 CFC-11

폴리우레탄 폼의 제조는 다음과 같은 일련의 반응을 수반한다.



반응식 (6)과 같은 polyol과 isocyanate의 반응을 통하여 형성되는 polyurethane은 폼을 유연하게 하여주고, 반응식 (8)과 같은 물과 isocyanate의 반응을 통하여 형성되는 polyurea는 폼의 강도를 부여하는 특징을 가진다. 따라서 연질 폴리우레탄 폼의 제조시 밀도를 낮추기 위하여 발포제로써 물의 함량을 높이면 polyurea 함량이 증가하여 폼의 유연성은 감소하는 결과를 가져온다. 한편, isocyanate 함량이 stoichiometric 함량 이상으로 존재할 때 반응식 (7) 및 (9)와 같은 반응을 통하여 allophanate 및 biuret를 형성하여 가교 밀도를 높이고 폼의 강도를 높여주는 특성이 있다.

연질 폴리우레탄 폼의 제조시 CFC-11은, 반응식 (7)과 같은 반응을 통하여 CO₂를 발생하는 물과는 달리, 기화에 의한 물리적 발포제로 이용되고 있다. 낮은 밀도의 폴리우레탄 폼을 제조하기 위하여, 발포제로써 물의 함량을 높이는 경우 발열 반응에 의하여 폼의 내부 온도가 높아지고 polyurea 생성의 증가로 폼의 유연성이 감소하는 문제가 발생한다. 폼의 내부 온도가 지나치게 상승하는 경우 폼의 변색

및 열화를 초래하며 화재에 이룰 수도 있는 것으로 알려져 있다.² 그러나 CFC-11를 함께 사용하는 경우 폼의 내부 온도 상승이 적어지고, 유연한 폼을 얻을 수 있는 장점이 있다. 연질 폴리우레탄 폼의 제조시 CFC-11의 사용이 규제됨에 따른 대책은 발포제로써 물만을 사용함에 따른 문제점을 해결하거나, 최근 개발된 CFC 대체재의 적용으로 나누어 살펴 볼 수 있다.

먼저 CFC-11와 같은 물리적 발포제를 사용하지 않고 물만을 발포제로 사용하는 경우의 문제점을 해결하기 위한 대책으로 최근 보고되고 있는 방안들은 다음과 같다. 첫째는 발포제로써 물의 효율을 극대화하는 것이다. 폴리우레탄 폼의 제조반응은 일반적으로 Fig. 1에 나타난 바와 같이 blowing과 gelling을 수반한다. blowing이 너무 빠른 경우 반응물들의 gelling에 따른 green strength 증가가 뒤따라지 못하여 폼이 안정적으로 얻어지지 못하는 반면, gelling이 너무 빠른 경우 발포가 어려워지고 얻어진 폼이 closed cell 함량이 많아져 연질 폼의 통기성이 불량한 문제점을 가지게 된다. 그러므로 blowing과 gelling의 균형은 폼의 성형성은 물론 물성에 미치는 중요한 요인이며, 이것은 polyol의 반응성은 물론 amine 또는 tin 촉매와 계면 활성제 등에 의해 조절을 할 수 있다. 발포제로써 물의 효율을 극대화하는 것은 앞서 언급된 gelling에 의해 제한되는 blowing

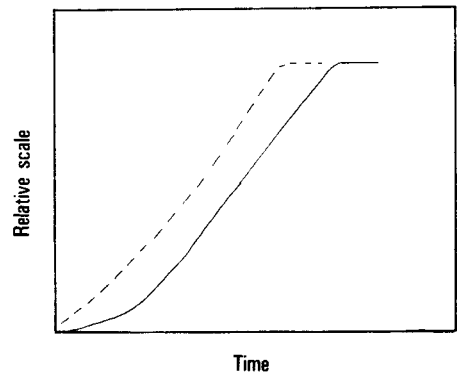


Fig. 1. Typical blowing profile(broken line) and gelling profile(solod line) of flexible polyurethane foam.

을 최소화시킴을 의미하며, 이것은 polyol 및 촉매의 반응성과 계면 활성제의 활성을 조절함으로써 가능할 것이다.

둘째는 물의 함량을 증가시킴에 따른 polyurea 생성에 의한 폼의 유연성이 감소되는 것을 막기 위하여 polyol의 분자량을 높이고 functionality를 낮추는 것이다. 그리하여 polyurethane의 가교 밀도를 낮추어 줌으로써 polyurea에 의해 폼의 유연성이 감소하는 것을 상쇄시키는 방안이다. 한편 고탄성(High Resilient: HR)연질 폴리우레탄 폼의 제조에 사용되는 copolymer polyol이 이러한 용도에 적합한 것으로 보고되기도 하였다.³ Fig. 2에 문헌에 보고된 물의 함량이 증가하고 밀도가 감소함에 따른 폼의 경도가 감소하는 것이 polyol 종류에 따라 달라지는 것을 예시하였다.

셋째는 isocyanate 함량을 줄임으로써 반응식 (7) 및 (9)와 같은 가교 밀도를 높이는 반응이 일어나지 않도록 함으로써 폼의 유연성을 높이는 것이다. Fig. 3에는 분자량이 3,200인 triol의 경우 isocyanate index에 따른 폼의 경도 변화를 예시하였다.

이상 살펴본 CFC-11 대신 물의 사용량을 높이고 이에 따른 문제점들을 해결하는 방안 대신 CFC-11의 대체제로 개발된 HCFC-123 및 HCFC-141b을

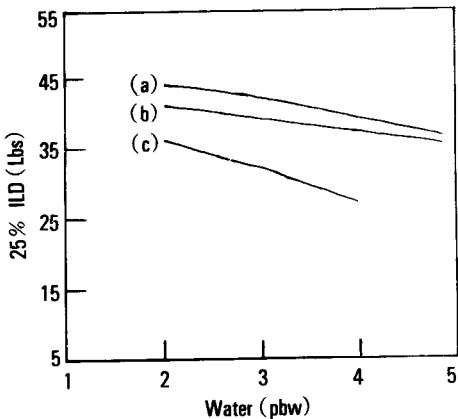


Fig. 2. 25% indentation load deflection(ILD) of flexible polyurethane foam vs. water content for various polyols : (a) triol of molecular weight 3,200 ; (b) triol of molecular weight 3,500 ; (c) copolymer polyol.

사용하는 방법도 고려할 수 있다. Table-1에는 CFC-11과 HCFC-123 및 HCFC-141b의 특성을 요약하였다. 그러나 새로 개발된 HCFC들은 오존층 파괴의 위험은 거의 없으나 현재로는 가격이 CFC-

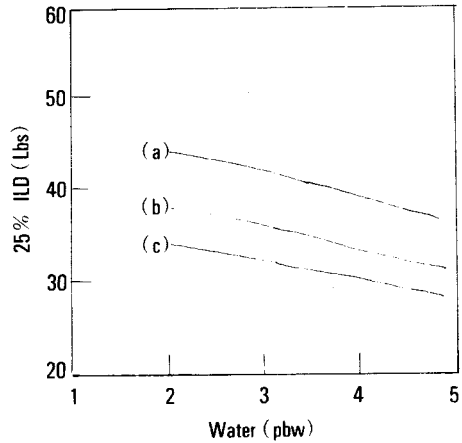


Fig. 3. 25% indentation load deflection(ILD) of flexible polyurethane foam vs. water content for triol of molecular weight 3,200 with various isocyanate index : (a) isocyanate index 110 ; (b) isocyanate 105 ; (c) isocyanate 100.

Table 1. Properties of Physical Blowing Agents for Polyurethane Foam

Blowing Agent	CFC-11	HCFC-141b	HCFC-123
Molecular Formula	CCl_3F	$\text{CH}_3-\text{CCl}_2\text{F}$	$\text{CHCl}_2-\text{CF}_3$
Molecular Weight	137.37	116.95	152.91
Boiling Point			
°C	23.8	32.9	27.9
°F	74.9	89.7	82.2
Vapor Thermal Conductivity,			
Btu in/hr. ft ² °F	0.0571	0.0696	0.0722
Blowing Agent Replacement Ratio			
- Theoretical	1.0	0.85	1.11
- Actual	1.0	0.8~0.9	1.15~1.25
ODP	1.0	0.08	0.016
GWP	1.0	0.092	0.019
Atmospheric Lifetime (yrs.)	65.0	7.0	1.5

11에 비하여 2~4배 정도 비싼 문제점을 가지고 있어 가능한 한 물의 함량을 높이고 HCFC와 같은 발포제를 사용하지 않는 방법이 매력적이라고 할 수 있다. 하지만 연질의 integral skin 폼을 제조하는 경우에는 비점이 낮은 물리적 발포제의 사용이 불가피하여 새로 개발된 HCFC의 사용을 검토하지 않을 수 없다. integral skin 폼의 제조는 물 만을 가지고는 얻어질 수 없기 때문이다. Tanabe 등의 보고에 의하면, 기존의 polyol을 이용하여 integral skin 폼을 제조하는 경우 HCFC-123 또는 HCFC-141b를 사용하면 integral skin foam의 표면이 매우 불량하며 폼이 성형중 가라앉는 특성을 가지는 문제점이 있다.⁴ 이것은 이들 HCFC의 polyurethane에 대한 용해성이 CFC-11에 비하여 높고 기화 특성이 다르기 때문인 것으로 지적되고 있다. 따라서 HCFC를 CFC-11의 대체재로 integral skin 폼의 제조에 사용하기 위해서는 polyol의 개질을 통하여 HCFC의 용해도를 낮추고 반응성을 조절하는 것이 요구되고 있다.

경질 폴리우레탄 폼과 CFC-11

경질 폴리우레탄 폼의 제조시 사용되는 CFC-11도 연질 우레탄 폼에서와 마찬가지로 물리적 발포제로 이용된다. 그러나, 발포제로써 CFC-11 첨가량이 연질 폴리우레탄 폼에 비하여 훨씬 많으며, 이는 경질 폴리우레탄 폼의 우수한 단열 특성에 기여하는 바가 크기 때문이다. 따라서 CFC-11의 사용 규제에 따른 대책으로 발포제로써 물의 사용량을 높이거나, HCFC로 대체함에 따른 폼의 단열 특성의 변화가 주요 관심사가 되고 있다.

경질 폴리우레탄 폼은 우수한 단열 특성에 힘입어 냉장고, 냉동 콘테이너, 조립식 건축용 판넬 등의 용도로 널리 쓰이고 있다. 경질 우레탄 폼의 단열 특성의 척도로 열전도도(K_{foam})는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$K_{foam} = K_{c(polymer)} + K_{c(gas)} + K_{rad} \quad (10)$$

위 식에서 $K_{c(polymer)}$, $K_{c(gas)}$, K_{rad} 는 각각 폼을 구

성하는 polymer 및 발포제의 conduction에 의한 열전도와 radiation에 의한 열전도를 나타낸다. Cunningham 등의 연구 결과에 의하면, polymer의 conduction에 의한 열전도의 비중이 23%, 기체의 conduction에 의한 열전도가 44%, 그리고 복사에 의한 열전도가 33% 차지하는 것으로 알려져 있다.⁶ 폴리우레탄폼의 밀도가 일정한 경우 $K_{c(polymer)}$ 는 거의 일정하다고 볼 수 있다. 그러나 기체의 열전도는 기체의 종류에 따라 차이를 보일 것이다. 폼의 제조시 물과 isocyanate 사이의 생성물인 CO_2 의 열전도도는 CFC-11의 열전도도의 2배 정도 된다. 발포제로써 CFC-11 함량을 줄이고 물의 함량을 높이는 경우 열전도도가 높아지고 단열 특성이 나빠지는 문제가 발생한다. 한편 radiation에 의한 열전도는 폼의 cell 특성에 따라 결정되는 것으로, cell의 크기 및 투명성에 좌우된다.⁶ Fig. 4에는 폴리우레탄 폼의 cell 특성에 따른 열전도도의 변화를 나타내었다. cell의 크기가 증가할수록 열전도도는 증가하며, cell 벽면이 투명할수록 열전도도가 높아 단열 특성의 저하를 초래하는 특성을 보인다.

경질 폴리우레탄 폼의 경우에는 CFC-11 사용 규제에 대한 대책도 물 사용량의 증가에 따른 문제점의 해결과 대체재 HCFC의 적용을 살펴보기로 한다. CFC-11의 사용을 줄이고 물의 사용량을 증가시키는

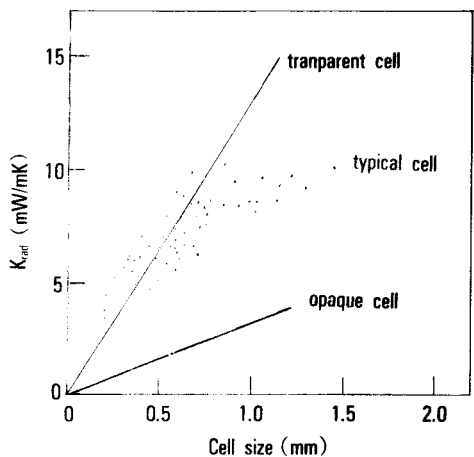


Fig. 4. Dependence of radiative heat transfer K_{rad} on cell size and cell wall opacity.

경우 발생하는 문제점은 발포시 혼합물의 점도가 높아짐에 따른 유동성의 저하, 앞서 살펴본 바와 같은 기체의 열전도 특성 차이에 의한 단열 특성의 저하, 그리고 polyurea 생성이 증가함에 따라 폼이 부서지기 쉽고(friable) 단열 구조물에 대한 접착력이 저하되는 점 등을 들 수 있다. 따라서 이러한 문제점들을 해결하기 위한 노력들은 거의 대부분 polyol의 개질에 집중되고 있다.⁶

폼 중의 CFC-11 함량이 감소하고 CO₂ 함량이 증가함에 따른 단열 특성의 저하는 불가피하나, 기존의 폴리우레탄 폼의 단열 특성 수준을 유지하기 위하여, cell의 크기를 작게하고 폼의 벽면을 불투명하게 함으로써 열전도도를 낮출 수 있다. Cell 크기를 작게 하기 위해서는 polyol과 isocyanate 및 물과의 친화성을 높이는 것이 바람직하다고 볼 수 있다. 이러한 polyol의 개질은 결국 개시제 종류, 분자량, polyol 조성 등의 요인들을 변경시키는 것이 될 것이다.⁸

최근 Mandieta 등의 보고에 의하면, polyol의 제조시 ethylene oxide를 부가시켜 primary hydroxyl기를 도입한 polyol이 기존의 polyol에 비하여 CFC-11의 용해도는 낮아도 물과의 친화성이 향상되고 점도도 낮아지는 특성을 보이며, 이러한 polyol을 사용하는 경우 기존의 폴리우레탄 폼의 물성을 유지하면서 CFC-11 함량을 75%까지 감소가 가능하였다.⁸ 여기서 특기할 사항은 이들 폼의 cell wall이 불투명하여 radiation에 의한 열전도를 낮추어 주는 점으로 폴리우레탄 폼을 구성하는 polymer들의 상분리가 커짐에 기인하는 것으로 볼 수 있다. 그러나 이러한 polyol의 개질에 따른 반응물들의 활성이 변화함에 따른 amine 촉매 및 계면 활성제의 개발도 함께 병행되어야만 할 것이다.⁹

경질 폴리우레탄 폼의 제조시 발포제로써 물의 함량이 증가함에 따라 폼이 부서지기 쉬운 것에 대한 대책은, 연질 폼의 제조시 폼의 유연성 저하를 방지하기 위한 것과 같은 개념으로 polyol의 개질이 시도되고 있다. 즉, polyol의 분자량을 높이거나 functionality를 줄임으로써 폼이 부서지기 쉬운 특성(friability)의 증가를 막아주는 것이다.

Table 1에 나타낸 특성을 가지는 CFC-11의 대체재로서 HCFC-123 및 HCFC-141b의 적용에 대하여 많은 연구 보고가 발표되고 있다.^{10,11} 그러나 유감스럽게도 새로 개발된 대체재들의 발포제로써의 성능은 기존의 CFC-11에 못 미치는 것으로 알려져 있

Table 2. Characteristics of Alternative CFC's for Rigid Polyurethane Foam

CFC-123
Positive Aspects : <ul style="list-style-type: none"> • Low Ozone Depletion Potential • Potential Multiple Sources • Potential for System Optimization • Passed 90 Day Animal Exposure Test • Nonflammable Chemical • Better Polyol Solubility than CFC-11 Negative Aspects : <ul style="list-style-type: none"> • No Long Term Toxicity Data • K-Factor 5~10% Higher in Appliance Foams • Higher Molecular Weight than CFC-11 • Required 11 Wt. % More than CFC-11 • Produces up to 10% Higher Densities • Projected Cost > Est. Cost CFC-141b • Dissolves ABS and HIPS • Plasticizers of PUR and PIR Polymers • Softer Foams • Unknown Diffusion Rates • May Require New Production Plant
CFC-141b
Positive Aspects : <ul style="list-style-type: none"> • Low Ozone Depletion Potential • Potential Multiple Sources • Potential for System Optimization • Lower Molecular Weight than CFC-11 • Requires 15 Wt. % Less than CFC-11 • Projected Cost Less than CFC-123 • Could be Produced in Modified Plant • Less Aggressive Solvent than CFC-123 • Stronger Solvent than CFC-11 • To ABS and HIPS • Less Plasticization of PU than CFC-123 • Better Dimensional Stability Negative Aspects : <ul style="list-style-type: none"> • Mutagenic in Ames Test • No Short or Long Term Toxicity Data • Flammability Could Present Problems • K-Factor 5~10% Higher in Appliance Foams • Stronger Solvent for Plastics than CFC-11 • Produces up to 12% Higher Densities

다. Table 2에 새로 개발된 CFC-11 대체재의 장단점을 경질 폴리우레탄 폼의 발포제로 이용하는 측면에서 요약하였다. HCFC-123은 동일 밀도의 폼을 제조할 때 CFC-11에 비하여 열전도도가 약 10% 높아지며, 냉장고의 단열재로 사용할 때 내부 벽 소재인 high impact polystyrene (HIPS) 또는 acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) 수지를 용해시키는 문제점을 가지고 있다. 또한 상업적 생산을 위하여 공장을 새로 건설해야만 하는 어려움도 지적되고 있다. 한편, HCFC-141b는 CFC-123에 비하여 제조원가도 낮고 ABS 또는 HIPS의 용해성도 작으며 동일 밀도의 폼을 제조하기 위하여 필요한 첨가량도 CFC-11에 비하여 15% 낮은 장점이 있다. 그러나 HCFC-141b는 인화성이 높아 취급에 대단한 주의를 필요로 한다.

경질 폴리우레탄 폼의 경우는 발포제로써 물만을 사용하는 데 한계가 있을 것으로 판단되는 바, 향후 HCFC-123 또는 HCFC-141b의 적용이 불가피할 것으로 보인다. 따라서 우선은 기존의 CFC-11에 못 미치는 여러 문제점들의 해결을 위한 원료 측면의 개질, 응용에 따른 대책 등이 다각적으로 강구되어야 할 것으로 보인다.

맺 음 말

연질 폴리우레탄 폼은 가구, 침대, 의류, 신발, 자동차 시트 등의 용도로 다양하게 활용되고, 경질 폴리우레탄 폼은 단열재로써 유용하게 쓰이고 있다. 폴리우레탄 폼의 물리적 발포제로써 CFC-11의 사용 규제에 따른 폼의 생산성, 물성, 응용 등의 변화에 대한 연구는 향후 폴리우레탄폼의 제조 기술에 많은 변화를 가져올 것으로 예상되고 있다.

CFC-11 대체재의 개발은 물론, 우선적으로는 CFC-11의 사용량을 줄일 수 있는 방안도 강구되어야 할 것이며, 기 개발된 대체재인 HCFC의 적용에 대비한 문제점의 해결을 위한 노력이 필요한 것으로 판단된다. 특히 경질 폴리우레탄 폼의 경우 CFC-11 사용 규제가 심각한 영향을 미칠 것으로 보인다. 단열재로서 폼의 단열 특성이 저하되는 경우 응용 측면에서 제반 설계들이 재검토되어야 할 것이며, 에

너지 소비가 높아지는 것을 감수해야 할지도 모른다.

참 고 문 헌

1. M. M. Jones, D. O. Johnson, J. T. Netterville, J. L. Wood, and M. D. Joesta, "Chemistry and Society", Chapter 18, Saunders College Publishing, Philadelphia, 1987.
2. A. Freitag, G. Hauptmann, K. Recker, M. Roegler, H. Schafer, and R. Volland, in "Polyurethane Handbook" G. Oertel Ed., Chapter 5, Hanser Publishers, Munich, 1985.
3. K. W. Dietrich and H. P. Doerge, *J. of Thermal Insulation*, **12**, 223 (1989).
4. T. M. Smiecinski, S. E. Wujcik, and O. M. Grace, Proceedings of SPI 31st Annual Technical/Marketing Conferences, 278 (1988).
5. H. Wada, K. Kaiden, T. Shimada, H. Morita, and K. Tanabe, Proceedings of SPI 32nd Annual Technical/Marketing Conferences, 602 (1989).
6. A. Cunningham, I. D. Rosbotham, D. J. Sparrow, R. K. Brown, and C. J. Galbraith, Proceedings of SPI 31st Annual Technical/Marketing Conferences, 169 (1988).
7. G. Chapa and G. J. Harworth, Proceedings of SPI 33rd Annual Technical/Marketing Conferences, 564 (1990).
8. R. Mandieta, A. H. Vega, and J. Ruitz, Proceedings of SPI 33rd Annual Technical/Marketing Conferences, 46 (1990).
9. D. Hoell and K. Dibilitz, Proceedings of SPI 33rd Annual Technical/Marketing Conferences, 596 (1990).
10. K. W. Dietrich and H. P. Doerge, Proceedings of SPI 31st Annual Technical/Marketing Conferences, 141 (1988).
11. E. E. Kennedy, C. Y. Lin, and D. Battacharia, Proceedings of SPI 31st Annual Technical/Marketing Conferences, 153 (1988).